ÜBER DIE SÄUREN DES GHEDDAWACHSES.

DIPLOM-INGENIEUR EUGEN KOVÁCS.

Über die

Säuren des Gheddawachses.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Eugen Kovács**
aus **Ujpest,** Ungarn.

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 18. März 1912.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1912.

Meinem lieben Vater

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546317_0055

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule in München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Lipp, auf dessen Anregung hin und unter dessen Leitung meine Arbeit entstand, für seine tatkräftige Unterstützung auch an dieser Stelle bestens zu danken. Ebenso sage ich herzlichen Dank für manche wertvolle Anregungen, die mir Herr Professor Dr. G. Rohde aus seinem reichen Wissen gegeben hat.

Über Ghedda-Wachs.

Dieses, aus Ostindien stammende Bienenwachs, welches ungefähr seit 12 Jahren in Europa in den Handel kommt, stammt nach Hooper[1]) von drei, mit unserer Honigbiene (Apis mellifica) verwandten Bienenarten (A. dorsata, A. florea und A. indica).

Nähere Untersuchungen über die chemische und physikalische Beschaffenheit dieses Handelsartikels und hauptsächlich über den Charakter und die Zusammensetzung der einzelnen Bestandteile desselben, fehlten bis zum Jahre 1909.

Es beschäftigte sich zwar G. Buchner[2]) mit dieser neuen Wachsart und zog aus der von ihm ermittelten Säure- und Aetherzahl die Schlussfolgerung, dass dasselbe ebenfalls ein echtes Bienenwachs ist, nur mit dem Unterschiede, dass die Verhältniszahlen zwischen den freien Säuren und Estern eine andere ist, wie bei gewöhnlichem Bienenwachs; aber er führte keine nähere Untersuchung über die Zusammensetzung der einzelnen Bestandteile aus.

Die ersten eingehenderen Untersuchungen über Gheddawachs stammen von Kuhn[3]) aus dem Jahre 1909. Sie wurden in dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule in München ausgeführt und beschäftigen sich hauptsächlich mit den alkoholischen Bestandteilen des Wachses.

Dieser Teil der Arbeit von Kuhn kann als abgeschlossen gelten, da es ihm gelungen ist, zahlreiche Beweise dafür zu erbringen, dass das Gheddawachs der Hauptsache nach ein Estergemisch ist, in welchem nur ein einziger

[1]) Pharm. Journ. 1904. 505.
[2]) Zeitschr. f. öff. Chemie. 3. 570. 1897.
[3]) Kuhn. Inaug. Diss. Technische Hochschule. München 1909.

Alkohol vorkommt und zwar, abweichend von dem gewöhnlichen Bienenwachs, das Myricylalkohol enthält, Cerylalkohol.

Die Kohlenwasserstoffe, die nur in sehr geringen Mengen im Gheddawachs vorhanden sind, konnte er nicht genauer charakterisieren, sondern blos feststellen, dass vermutlich drei vorkommen, welche die Schmelzpunkte 58°, 63·5° und 70° haben.

Über die Säuren des Gheddawachses ist Kuhn zu abschliessenden Resultaten noch nicht gelangt. Er konnte nur einige Daten anführen, aus welchen er folgert, dass wahrscheinlich Melissinsäure und ausserdem eine Heptadecylsäure ($C_{17}H_{34}O_2$) und eine Oxyhexadecylsäure ($C_{16}H_{31}O_2$—OH) vorkommen.

Die Methode, durch welche er die Trennung der Säuren vorgenommen hat, bestand in der fraktionierten Extraktion mittelst Petroläther, wobei es ihm gelang Fraktionen zu erhalten, aus welchen durch verschiedene Reinigungsmethoden die oben erwähnten drei Säuren gewonnen wurden.

Meine Aufgabe war, die von Kuhn über die Säuren ausgeführten Untersuchungen zu vervollständigen. Bei diesen Untersuchungen habe ich ausser der von Kuhn stammenden Dissertation Brodie's [1]) klassische Wachsuntersuchungen, in welchen er hauptsächlich die Gewinnung von Cerotinsäure aus Bienenwachs behandelt, Story-Maskelyne's[2]) Abhandlung über Carnaubawachs, Pieverling's[3]) Arbeit über Myricylalkohol und Stürcke's[4]) Untersuchungen über Carnaubawachs zu Hilfe genommen. Ferner dienten mir als Quellen die Arbeit von Marie[5]), in der die Trennung von Melissinsäure und Cerotinsäure mittelst des Methylesters in so eleganter Form durchgeführt ist, Le Sueur's[6]) neuere Untersuchungen über Margarinsäure und

[1]) Ann. 67. 180 [1848].
[2]) Chem. Soc. Journ. 7. 87. und Z. f. Chemie 1869, 300.
[3]) Ann. 183. 344 [1876].
[4]) Ann. 223. 303 [1884].
[5]) A. de ch. et de phys. VII. 7. 200.
[6]) Journ. of the Chem. Soc. 1904. Vol. 85. 836.

noch zahlreiche andere Abhandlungen, welche sich mit Wachsuntersuchungen beschäftigen.

Das von mir untersuchte Wachs war ein graugelblicher, ziemlich harter, spröder, bei 63 – 65° schmelzender Körper, welcher in warmem Alkohol, Methylalkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol leicht, in kaltem Äther und Petroläther dagegen schwerlöslich war. Die Neutralisationszahl, die mit n/2 alkoholischem Kali bestimmt wurde, gab in zwei Proben 6.74 und 6.9. Aus diesen Werten ist schon ersichtlich, dass freie Säuren nur in ganz unbedeutenden Mengen vorhanden sein können.

Um die Säuren zu gewinnen, wurden 150 gr zerkleinertes und getrocknetes Wachs mit 750 cm^3 n. alkoholischem Kali (entspr. 46·2 gr KOH) 10 Stunden lang auf dem Wasserbade verseift. Das lange Erhitzen gab mir die Garantie, dass die Verseifung des Esters eine vollständige war. Nach vollendeter Reaktion destillierte ich den Alkohol so vollständig wie möglich ab und trocknete die Seifen und das Wachsalkohol-Gemisch längere Zeit auf dem siedenden Wasserbade.

Die Trennung der Wachsalkohole und Kohlenwasserstoffe von den K-Salzen der Säuren wurde mittelst leicht siedendem Petroläther durchgeführt (S.P. 30– 70°). Die getrocknete, spröde Seifenmasse wurde mit so viel grobkörnigem, sorgfältig gereinigtem, trockenem Quarzsand gemischt, bis ein lockeres, nicht zusammenbackendes, leicht extrahierbares Material vorlag. Zur Extraktion habe ich zwei je ½ L. Inhalt fassende Soxhlet'sche Apparate benützt; die vollständige Erschöpfung der Masse war nach ungefähr 150stündigem Ausziehen eingetreten.

Die erschöpften Seifen habe ich, um die Säuren aus den Kaliumsalzen frei zu machen, in einen grossen Scheidetrichter gebracht und mit viel 20%iger Salzsäure übergossen. Um ein Umschmelzen über conc. HCl zu vermeiden, habe ich gleichzeitig mit der HCl auch viel Äther zugesetzt. Der Gedanke, welcher mich hierzu veranlasste, war, die freien Säuren, welche noch unzersetzte Seifenteilchen umhüllen und dadurch die vollständige Zersetzung der Seife verhindern, wegzulösen. Ich erhielt so eine Salzsäureschicht mit dem Quarzsand am Boden und darüber eine tiefbraune ätherische Lösung, in welcher ein schmutziggelb gefärbter, voluminöser Niederschlag suspendiert war.

Die wässerige Salzsäure mit dem Sand habe ich abgelassen und die zurückbleibende ätherische Lösung nebst Niederschlag bis zur vollständigen Entfernung der Salzsäure mit Wasser durchgewaschen. Die Lösung wurde dann durch ein Faltenfilter gegossen und der Niederschlag mit kaltem Äther gut ausgewaschen. Diesen in Äther unlöslichen Bestandteil habe ich zuerst untersucht.

I.

Untersuchung des in Äther unlöslichen Teiles.

Der auf dem Filter zurückgebliebene Körper war eine schwach gelblich gefärbte krystallinische Masse, welche auf dem Platinblech ohne Rückstand verbrannte und sich durch ihre Löslichkeit in Alkalien als Säure erwies. Sie war leicht löslich in Äthylalkohol und warmem Essigester, schwer in Petroläther, fast unlöslich in Methylalkohol und Äther. Als Mittel zum Umkrystallisieren zeigte sich Essigester am besten geeignet, aus dem sich das Produkt in schwach gelblich gefärbten, feinen, glänzenden Schüppchen ausscheidet. Nach 5maligem Umkrystallisieren war der Schmelzpunkt dieser Krystalle konstant und lag jetzt bei 90·5—91°. Die Substanz wurde im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtsconstanz über conc. H_2SO_4 stehen gelassen. Die davon gemachten Elementaranalysen lieferten folgende Resultate:

1) 0.3144 gr Substanz gaben 0.9232 gr CO_2 u. 0.3748 gr H_2O.
2) 0.0318 gr Substanz gaben 0.0929 gr CO_2 u. 0.0372 gr H_2O.

Gefunden:	1)	80.17 % C	13.23 % H.
	2)	79.67 » »	12.94 » »

Berechnet für:

Melissinsäure[1])	$C_{31}H_{62}O_2$:	79.83 % C	13.30 % H.
Psyllostearylsäure	$C_{33}H_{66}O_2$:	80.16 » »	13.36 » »

Bei der Säurezahlbestimmung, welche mittelst n/10 alkoholischem Kali in warmer alkoholischer Lösung unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator ausgeführt wurde, verbrauchten:

1)	0.1009 gr Substanz	2.1 cm^3 $n/_{10}$ KOH	(1.038)
2)	0.1367 » »	2.75 » » »	(1.038)

[1]) Für die Melissinsäure wählte ich obige Formel, da die von mir erhaltenen analytischen Daten am besten auf dieselbe stimmten.

Gefunden:

1) Säurezahl 120.9
2) » 116.93

Berechnet für:

Melissinsäure	Säurezahl	120 5
Psyllostearylsäure	»	113.5

Diese Daten lassen vermuten, dass in der erhaltenen Säure Melissinsäure vorliegt. Den Schmelzpunkt dieser Säure geben Stürcke und Pieverling[1]), die sie aus dem Myricylalkohol des Carnaubawachses dargestellt haben, zu 90° an; Schwalbe[2]), der sie aus dem Myricylalkohol des Bienenwachses gewonnen hat, findet den etwas niedrigeren Schmelzpunkt 89°.

Um zu beweisen, dass hier tatsächlich Melissinsäure vorliegt, habe ich den Methyl- und Äthylester dargestellt und identifiziert.

Methylester der Melissinsäure.

Nach Angaben von Marie[3]) und Nafzger[4]) kann man die Ester der Melissinsäure allgemein erhalten, indem man die freie Säure in dem betreffenden Alkohol (in diesem Falle Methylalkohol) auflöst, auf dem Wasserbade erhitzt und so lange gasförmige Salzsäure einleitet, bis die Lösung vollständig gesättigt ist. Dann kühlt man im Salzsäurestrom ab und giesst entweder in viel kaltes Wasser oder filtriert, wenn sich ein fester Körper ausgeschieden hat, diesen ab.

Da die Melissinsäure in Methylalkohol äusserst schwer löslich ist, musste die Esterifizierung mit einer Suspension derselben bewerkstelligt werden, wodurch der Prozess sehr bedeutend verlangsamt wird.

2 gr feinpulverisierte Säure wurden in 50 gr abs. Methylalkohol durch energisches Umschütteln fein verteilt und

[1]) A. 223, 295. [1884].
[2]) A. 235, 135 [1886].
[3]) A. ch. et de phys. [7]. 7. 145.
[4]) A. 224. 229. [1884].

in diese Suspension, die unter Rückfluss auf dem siedenden Wasserbade erhitzt wurde, während dreier Stunden reines, trockenes Salzsäuregas eingeleitet. In dem Masse, wie die Esterifizierung vorschritt, bildeten sich unter allmählichem Verschwinden der suspendierten, kleinen, ungeschmolzenen Säurepartikel grössere Öltropfen, die dann beim Abkühlen (im HCl-Strom) zu einem harten Kuchen erstarrten.

Derselbe wurde abfiltriert, mit Methylalkohol nachgewaschen und getrocknet. Das klare Filtrat gab, beim Eingiessen in Wasser nur eine geringfügige feste Ausscheidung, welche blos für eine Schmelzpunktsbestimmung genügte (gef. 78°).

Von dem auf dem Filter zurückgebliebenen festen Körper bestimmte ich die Neutralisationszahl, um zu erfahren, wie viel von der ursprünglichen Säuremenge unverändert geblieben war.

0.2643 von der angew. Substanz brauchten 0.72 cm^3 n/10 alkoh. KOH (F. 1.1443)

Gefunden: Säurezahl = 17.4.

Dieser Wert zeigt, dass trotz des ungelösten Zustandes der Säure doch eine weitgehende Überführung in den Methylester stattgefunden hatte und nur kleine Mengen von Säure als Verunreinigung zurückgeblieben waren. Um diese wegzuschaffen, löste ich das zerkleinerte Reaktionsprodukt in Äther auf, filtrierte von der kleinen Menge Ungelöstem ab und krystallisierte den Abdampfrückstand der ätherischen Lösung aus warmem wässerigem Alkohol um. Durch viermalige Wiederholung dieser Prozedur wurde der anfängliche Schmelzpunkt von 73° auf 77.5—78° gebracht und blieb dann constant.

Der Methylester krystallisiert aus wässerigem Alkohol in weissen, sternförmig zusammengewachsenen, mikroskopischen Nädelchen, welche in Äther leicht, in Petroläther und Alkohol etwas schwerer löslich, in Methylalkohol fast unlöslich sind. Der von mir festgestellte Schmelzpunkt liegt ungefähr um 3° höher als der von Marie angegebene aber der Körper ist so schön und einheitlich krystallisiert

und schmilzt so scharf und constant, dass diese Kriterien und die sehr gut stimmenden Analysenzahlen mir die Garantie geben, dass ich ein einheitliches und reines Präparat vor mir hatte.

Analysen:

1) 0.1042 gr Substanz gaben 0.3050 gr CO_2 u. 0.1283 gr H_2O.
2) 0.1725 gr Substanz gaben 0.5038 gr CO_2 u. 0.2086 gr H_2O

Gefunden:

1)	79.82 % C	13.68 % H.
2)	79.67 » »	13.43 » »

Berechnet für:

$C_{31}H_{61}O_2 \cdot CH_3$	80.00 » »	13.33 » »

Äthylester der Melissinsäure.

Die Darstellung dieses Esters geschah wie diejenige der entsprechenden Methylverbindung. Da aber die Melissinsäure in Äthylalkohol sehr leicht löslich ist, so kann man hier mit einer Lösung arbeiten. Angewendet wurde 1 gr Säure und 15 gr abs. Alkohol. Beim Einleiten von Salzsäure scheiden sich aus der ursprünglich vollkommen klaren Lösung Öltropfen aus, welche nach dem Abkühlen ebenso wie beim Methylester zu einem festen Kuchen erstarren.

Nach Abfiltrieren der festen Teile, versetzte ich die klare alkoholische Lösung mit viel Wasser. Es fiel nur eine unbedeutende Menge weisser krystallinischer Substanz aus, welche nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit der Hauptmenge vereinigt und mit Äther behandelt wurde, um die etwa noch unverändert gebliebene Säure vom Ester zu trennen. Den nach Abdampfen des Äthers hinterbliebenen Rückstand habe ich dann aus warmem 50 %igem Alkohol umkrystallisiert. Nach öfterer Wiederholung dieser Operation blieb der Schmelzpunkt bei 73° konstant.

Der Äthylester krystallisiert aus Alkohol in schönen weissen Nädelchen und ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Petroläther u. s. f.) ziemlich

leicht löslich. Der von mir gefundene Schmelzpunkt stimmt mit der von Pieverling[1]) angegebenen Zahl überein.

Elementaranalysen:

1) 0.1710 gr Substanz gaben 0.5022 gr CO_2 u. 0.2098 gr H_2O.
2) 0.1336 » » » 0.3920 » CO_2 » 0.1610 » »

Gefunden:

1)	80.09 % C	13.63 % H.
2)	80.02 » »	13.39 » »
Berechnet für:		
$C_{31}H_{61}O_2—C_2H_5$	80.16 » »	13.36 » »

Ein Metallsalz oder Säureamid konnte ich wegen Mangel an Material nicht mehr herstellen, aber die Daten, die ich gefunden habe und welche alle auf Melissinsäure stimmen, schliessen wohl jeden Zweifel aus.

[1]) A. 183. 355. [1876].

II.

Untersuchung des in Äther löslichen Teiles.

Die ätherische Lösung, welche die übrigen Wachssäuren enthalten musste, wurde mit ausgeglühter Pottasche getrocknet und der Äther abgedampft. Es blieb eine wachsartige, schwachgelb gefärbte Masse zurück, welche mit Wasserdampf destilliert wurde, um zu prüfen, ob flüchtige Säuren vorlagen.

Destillation mit Wasserdampf.

Die Destillation wurde so weit getrieben, bis das Destillat keine Säure-Reaktion mehr zeigte. Die wässerige Lösung wurde zuerst mit Sodalösung übersättigt, wozu nur ganz geringe Mengen nötig waren und dann zur Trockene abgedampft. Ein Teil des weissen, hauptsächlich aus Na_2CO_3 bestehenden Rückstandes wurde auf einem Uhrglas mit ein paar Tropfen conc. H_2SO_4 befeuchtet, wobei der charakteristische, scharfe und ranzige Geruch der Buttersäure sich bemerkbar machte. Dieser Geruch verschwand auch nach längerem Stehen nicht.

Zur Identifizierung der Säure versuchte ich das Silbersalz darzustellen, um eine Ag-Bestimmung ausführen zu können. Zu diesem Zwecke musste ich das in sehr minimalen Mengen vorliegende buttersaure Natrium von der grossen Menge Na_2CO_3 trennen. Dies geschah, indem ich den Rückstand mit abs. Alkohol extrahierte und die alkoholische Lösung abdampfte. Die Hälfte des Abdampfrückstandes habe ich dann in Wasser gelöst und mit $AgNO_3$-Lösung versetzt. Hierbei entstand ein weisser voluminöser Niederschlag, welcher sich aber schon bei gelindem Erwärmen unter Abscheidung von Silber zersetzte.

Diese Beobachtung liess darauf schliessen, dass neben Buttersäure noch Ameisensäure vorhanden war, denn unter

flüchtigen aliphatischen Säuren besitzt nur diese die Eigenschaft Silbernitrat in neutraler oder saurer Lösung zu reduzieren. Eine weitere Reaktion, welche ebenfalls auf die Gegenwart der Ameisensäure hinweist, ist die Reduktion von Sublimatlösung, wobei Hg_2Cl_2 als weisser Niederschlag entstand. Die geringe davon erhaltene Menge zeigte aber an, dass Ameisensäure nur in Spuren vorhanden war.

Um nun auch die Buttersäure sicher nachweisen zu können, suchte ich die Ameisensäure zu entfernen und benutzte hierzu ihre vorhin erwähnte Oxydierbarkeit durch Silbernitrat, die nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$\begin{matrix} -H \\ C{=}O \\ -OAg \\ -OAg \\ C{=}O \\ -H \end{matrix} = \begin{matrix} -H \\ C{=}O \\ -OH \end{matrix} + CO_2 + Ag_2$$

Nach wiederholtem Erhitzen mit $AgNO_3$ und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Silbers konnte ich aus der klaren Lösung nach Verdunstenlassen eines Teiles des Wassers, einige schön ausgebildete Krystalle isolieren, die aber leider zu einer Silberbestimmung nicht genügten. Ich brachte sie daher auf ein Uhrglas und betupfte sie mit conc. H_2SO_4, wobei ich einen deutlichen Buttersäuregeruch wahrnahm. Diese Tatsache schliesst nunmehr jeden Zweifel über das Vorhandensein von Buttersäure aus.

Die durch Wasserdampfdestillation von flüchtigen Säuren befreiten, im Kolben zurückgebliebenen festen Bestandteile von angenehmem Wachsgeruch (45 gr) wurden auf dem Wasserbade gut getrocknet und in geschmolzenem Zustand mit reinem, grobkörnigem Seesand gemischt. Die abgekühlte lockere Masse wurde dann der fraktionierten Extraktion mittelst Petroläthers (S.P. 30—70°) unterworfen.

Fraktionierte Extraktion.

Fraktion	Dauer der Extr.	Schm.-P. der beim Abkühlen sich ausscheidende Teile.				
		42—44°	49 50°	51—52°	53—54°	55—56°
1	½ St.	1a, 1b	1c, 1d		1e	
2	½ »	15 gr	2c		2a, 2b	
3	1 »				3a, 3b	
4	1 »			4a	4b	
5	1½ »			5a	5b	
6	1½ »				6a	
7	2 »		5 gr		7a	
8	2½ »				8a	
9	3 »				9a	
10	3 »				10a	
11	4 »				11a	
12	5 »				12a	
13	5 »					13a
14	7 »					14a
15	8 »					15a
16	8 »					16a
17	10 »					17a
18	14 »					18a
					18 gr	

a = 1. Ausscheidung
b = 2 »
c = 3 »
d = 4 »
e = 5 »

Diese weitgehende Zerlegung des Materials wurde ausgeführt, weil so eine vollständigere Trennung der einzelnen Säuren zu erhoffen war.

Die mit a bezeichneten Ausscheidungen krystallisierten sämtlich aus den unmittelbar erhaltenen Fraktionen aus. Sie bildeten entweder grössere Warzen (bei der 1. und 2. Fraktion), oder mikroskopische Nädelchen (bei den übrigen Fraktionen).

Die folgenden Ausscheidungen wurden erst bei mehr oder weniger weitgehendem Einengen der Petrolätherauszüge erhalten und bildeten Warzen von weniger deutlich ausgebildeten Krystallen.

1 d und 2 c konnten nur durch Abkühlen in einer Kältemischung (Temp. — 8°) krystallinisch erhalten werden. 1 c hinterblieb als gelbliche, wachsartige Masse nach vollständigem Abdestillieren des Petroläthers.

Nach der 18 ten Fraktion war das Extraktionsgut vollständig erschöpft. Der Rückstand war reiner Sand.

Wenn man die Tabelle betrachtet, so sieht man sofort, dass sich das extrahierte Säuregemisch aus 2 Hauptfraktionen zusammensetzt, nämlich einer niedrig schmelzenden, die im Mittel den Schm.-P. 42—44° besitzt und einer höher schmelzenden mit einem mittleren Schm.-P. 56°. Was zwischen diesen beiden Grenzen schmilzt, ist sehr wahrscheinlich nur eine Mittelfraktion der beiden andern.

Von dieser Voraussetzung ausgehend habe ich die annähernd gleichen Schm.-P. besitzenden Fraktionen zu 2 Hauptfraktionen und einer Mittelfraktion vereinigt und dieselben für sich untersucht.

Fraktion I	umfasst die Ausscheidungen 1 e, 2a, 2b, 3a, 3b, 4b, 5b, 6a, 7a, 8a, 9a, 10a, 11a, 12a, 13a, 14a, 15a, 16a, 17a, 18a mit dem Schm. P. 53—56°,
Fraktion II	die Ausscheidungen 1c, 1d, 2c, 4a, 5a, Schm. P. 49—52°,
Fraktion III	1a und 1b, Schm. P. 42—44°.

Untersuchung der I. Fraktion.

Diese erste Fraktion erwies sich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol leicht löslich, in Petroläther dagegen nur in der Hitze. Der letztere ist daher das geeignetste Mittel zum Umkrystallisieren.

Durch dreimal wiederholtes Umkrystallisieren aus Petroläther konnte ich den Schm P. auf 57° bringen. Die aus der Mutterlauge auskrystallisierte Säure bestand aus kleinen,

glänzenden Nadeln und besass unter dem Mikroskop betrachtet das Aussehen eines einheitlichen Körpers.

Ich vermutete zuerst, dass es die schon in verschiedenen Wachsarten gefundene Palmitinsäure wäre, der noch gewisse Verunreinigungen anhaften. Darum habe ich sie nach der von Krafft[1]) angegebenen Methode im Vakuum destilliert. Nach Krafft soll Palmitinsäure unter 15 mm Druck bei 215°, unter 100 mm Druck bei 268,5° unzersetzt destillieren.

Die Destillation geschah mit 2 gr Substanz bei einem Druck von 35 mm unter Anwendung eines ganz kleinen Fraktionierkölbchens und einer Steinkopf-Vorlage. Bei dem eingehaltenen Druck siedete die Säure bei 243°, aber es trat bei dieser Temperatur eine sehr beträchtliche Zersetzung ein. Das übergehende Öl erstarrte im Ablaufrohr zu einer gelblich gefärbten, wachsartigen schmierigen Masse, welche schon bei 36° schmolz und abweichend von der ursprünglichen Säure in Petroläther äusserst leicht löslich war.

Dieser missglückte Versuch veranlasste mich, die Reinigung der Säure durch Krystallisation zu vervollständigen. Nach fünfmal wiederholtem Umkrystallisieren aus leicht flüchtigem Petroläther resultierte endlich ein sehr schöner krystallinischer Körper, welcher konstant bei 58° schmolz.

Um den etwa noch anhaftenden Petroläther wegzuschaffen, erhitzte ich die ganze Masse in einem Vakuumkolben bei 35 mm Druck zwei Stunden lang bis 100°. Die erkaltete, nunmehr wachsartige Säure wurde dann längere Zeit in den Exsikkator gestellt und der Verbrennung unterworfen.

1. 0.1837 gr Substanz gaben 0.4801 gr CO_2 und 0.1957 gr H_2O
2. 0.2161 » » » 0.5634 » » » 0.2228 » »
3. 0.2619 » » » 0.6864 » » » 0 2850 » »
4. 0.1652 » » » 0 4357 » » » 0.1813 » »

Gefunden:

1.	71 27 % C		11 84 % H
2.	71.11 » »		11.45 » »
3.	71.48 » »		12.08 » »
4.	71.92 » »		12.19 » »

[1]) B. 12, 1670 [1879].

Diese Zahlen deuten darauf hin, dass hier nur eine Oxysäure vorliegen kann und zwar höchstwahrscheinlich Oxymargarinsäure.

Berechnet für:

Oxymargarinsäure $C_{17}H_{33}O_2OH$ 71.33 % C, 11 90 % H.
Oxypalmitinsäure $C_{16}H_{31}O_2OH$ 70.59 % C, 11.76 % H.

Die Bestimmungen der Neutralisationszahl, welche in alkoholischer Lösung mit n/10 KOH (0.795) ausgeführt wurden, hatten folgendes Ergebnis:

1. 0.8709 gr Substanz brauchten 38 9 cm^3 n/10 KOH
2. 0.5291 » » » 24 » » »

Gefunden: 1. 198.7
2. 201.9

Berechnet für:

Oxymargarinsäure 195.8
Oxypalmitinsäure 205.8

Diese Werte, welche ebenfalls besser für Oxymargarinsäure stimmen, haben mich veranlasst, in dieser Richtung weitere Versuche zu machen.

Die Oxymargarinsäure wurde durch Ebert[1]) im Leichenwachs neben Palmitin- und Margarinsäure gefunden und von den übrigen Bestandteilen durch fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat getrennt. Die so isolierte Säure hat den Schm.P. von 80° und krystallisiert in schmalen Blättchen. Auch die Magnesium- und Silbersalze sind dargestellt worden.

Die grosse Differenz zwischen dem Schmelzpunkt der von mir isolierten Säure (58°) und der in der Literatur angegebenen Zahl (80°) erschien mir anfangs auffallend. Wenn man aber bedenkt, wie gross die Zahl der möglichen Isomerien bei einer Säure mit 17 Kohlenstoffatomen ist und wie sehr sich dieselbe bei Eintritt einer Hydroxylgruppe als Substituent vermehrt, so liegt der Gedanke nahe, dass die von mir gefundene Säure mit der Oxymargarinsäure von Ebert isomer ist.

Wenn man annimmt, dass eine normale Kohlenstoffkette vorhanden ist und die Isomerie nur durch die Stellung

[1]) B. 8. 775 [1875].

der OH-Gruppe hervorgerufen wird, so musste man durch Ausstausch des Hydroxyl gegen Wasserstoff die normale Heptadecylsäure, d. h. Margarinsäure erhalten.

Meine nächste Aufgabe war daher, die Reduktion an der von mir gefundenen Säure durchzuführen.

Überführung der Oxysäure in die hydroxylfreie Säure.

Zur Überführung einer höheren Oxysäure in die entsprechende dehydroxylierte Säure sind von Saytzeff[1]) zwei Methoden angegeben worden, die beide über das Jodid führen.

1. Die Behandlung mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure (Siede P. 127°) im zugeschmolzenen Rohr bei 120—130° oder

2. mit PJ_3 + Wasser nach den Gleichungen:

I. $C_n H_{2n-1} O_2 — OH + HJ = C_n H_{2n-1} O_2 \cdot J + H_2O$.

II $3\,C_n H_{2n-1} O_2 — OH + PJ_3 + 3\,H_2O = 3\,C_n H_{2n-1} O_2 \cdot J + P(OH)_3 + 3\,H_2O$.

Saytzeff hat auf diese Weise α-Oxystearinsäure in α-Jodstearinsäure übergeführt und dieselbe dann durch nascierenden Wasserstoff (Zn + HCl) auf dem Wasserbade reduziert.

a) Darstellung der jodierten Säure.

4 gr Säure, getrocknet und pulverisiert, wurden mit 20 gr konzentrierter HJ (SP. 127°) im zugeschmolzenen Rohr zwei Stunden lang auf 120—130° erhitzt. Nach dem Abkühlen und Öffnen des Rohres wurde das ölige, später wachsartig erstarrende, von Jod tiefbraun gefärbte Reaktionsprodukt in ein Becherglas gegossen und, um das mechanisch beigemengte Jod wegzuschaffen, in schwefliger Säure öfters umgeschmolzen. Der resultierende weisse, teigige Körper wurde mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet.

Mit einem kleinen Teil habe ich eine qualitative Jodbestimmung ausgeführt, um festzustellen, ob überhaupt Eintritt von Jod stattgefunden hatte. Das Resultat war befriedigend, weil ein ganz deutlicher Ag J Niederschlag entstand. Von einer Reindarstellung und Untersuchung der

[1]) J. pr. Chem. 33. 308.

jodierten Säure wurde vorläufig abgesehen und gleich das Rohprodukt weiter verarbeitet.

b) Reduktion der jodierten Säure.

Das Produkt (3 gr), welches in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Petroläther, Benzol) äusserst leicht löslich ist, wurde in 30 gr Alkohol gelöst, in einen ca. 300 cm^3 fassenden Rundkolben, welcher mit Rückflusskühler armiert war, gebracht und mit 35 gr konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1.19) übergossen. Dann wurde 10 gr feinkörniges Zink, zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, später unter Erhitzen auf dem Wasserbade allmählich eingetragen. Die sehr lebhafte Wasserstoffentwicklung hörte ungefähr nach zweistündigem Erhitzen auf. Die klare Flüssigkeit wurde dann vom Alkohol durch Destillation befreit und der Rückstand mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gut durchgewaschen, um sie von Salzsäure zu befreien und nach dem Trocknen abgedampft.

Bei dieser Reduktion war die Möglichkeit vorhanden, dass die reduzierte Säure durch den Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure verestert wird. Ich habe daher, um etwa gebildeten Ester zu verseifen, das nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende Reaktionsprodukt mit konzentrierter KOH längere Zeit gekocht. Die klare, dickflüssige Lösung wurde dann mit heissem Wasser verdünnt und in eine grössere Menge verdünnter Salzsäure gegossen. Es fiel ein schönes, aus weissen Krystallblättchen bestehendes Produkt aus, welches dann filtriert, mittelst warmen Wassers vollständig ausgewaschen und sodann getrocknet wurde. Eine vorläufige Schmelzpunktsbestimmung ergab 60.5°; doch begann das Produkt schon von etwa 56° an zu sintern. Für Margarinsäure gibt Heintz[1]) 59.9° an, Le Sueur[2]) 60—61°.

Um die Säure rein zu erhalten, habe ich sie aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisiert und zuerst wäs-

[1]) Pogg. A. 102 (1857) 257.

[2]) Journ. of the Chem. Soc. 1904, Vol. 85, 836.

serigen Alkohol angewendet, jedoch nicht mit besonderem Erfolge, da ich keine schönen Krystalle erhielt. Als weiteres Krystallisationsmittel benutzte ich nunmehr Aceton. Hier zeigte sich, dass der Körper nur teilweise löslich war. Es blieb ein gelbliches Pulver am Boden zurück, das auch in sehr grossen Mengen Aceton nicht löslich war. Der ungelöste Teil wurde abfiltriert, mit etwas Aceton ausgewaschen und eine Partie auf dem Platinblech verbrannt, um zu prüfen, ob unzersetztes Kaliumsalz vom Verseifen des etwa gebildeten Esters vorlag (vergl. oben). Aber der Rückstand, welcher nach dem Ausglühen zurückblieb, zeigte keine alkalische Reaktion und ich habe nur noch konstatieren können, dass das unlösliche, wie ich schon erwähnte, nur in sehr kleiner Menge erhaltene Produkt jodhaltig war.

Aus der Acetonlösung krystallisierten nach längerem Stehen weisse, feine, glänzende Nädelchen aus, welche unter dem Mikroskop einen ganz einheitlichen Eindruck machten. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen trocknete ich das Produkt und bestimmte den Schmelzpunkt, welcher auffallenderweise tiefer lag als der der ursprünglichen Säure. Ich fand nämlich 53° und auch durch zweimal wiederholtes Umkrystallisieren aus Aceton konnte dieser Schmelzpunkt, der jetzt vollkommen scharf war, nicht wieder in die Höhe gebracht werden.

Ich führte nun eine Anzahl von Elementaranalysen aus:

a) von der aus Alkohol krystallisierten Säure
b) » » » Aceton »

a) 1. 0.1920 gr Substanz gaben 0.5226 gr CO_2 und 0.2098 gr H_2O
2. 0.0992 » » » 0.2667 » » » 0.1128 » »
b) 1. 0.2085 » » » 0.5637 » » » 0.2255 » »
2. 0.1589 » » » 0.4313 » » » 0.1799 » »

Gefunden:	a)	1.	74.23 % C	12.24 % H
		2.	73.33 » »	12.63 » »
	b)	1.	73.73 » »	12.52 » »
		2.	74.02 » »	12.57 » »
Berechnet für:				
$C_{17}H_{34}O_2$ (Margarinsäure)			75 56 » »	12.59 » »
$C_{14}H_{28}O_2$ (Myristinsäure)			73.68 » »	12.27 » »

Des weiteren bestimmte ich auch die Neutralisationszahl, jedoch nur von der aus Aceton umkrystallisierten Säure.

1. 0.2681 gr Substanz verbrauchten 9.32 cm^3 n/10 KOH
2. 0.2835 » » » 9.94 » » »

Gefunden:	1.	198.43
	2.	196.4
Berechnet für:		
Margarinsäure		207.5
Myristinsäure		245.3

Diese Zahlen stimmen weder auf Myristinsäure noch auf Margarinsäure, und da die Elementaranalyse einen für Margarinsäure zu niedrigen Kohlenstoffgehalt aufwies, jedoch einen höheren als den bei der Oxysäure gefundenen, so lag der Gedanke nahe, dass die Reduktion der Oxysäure eine unvollständige war.

Ich unterwarf aus diesem Grunde die gesamte Säuremenge einer zweiten, diesmal besonders energischen Reduktion und zwar erhitzte ich die Säure (0.85 gr) mit konzentrierter HJ (15 gr) zwei Stunden lang im Bombenrohr bis 200°. Das tiefbraun gefärbte Reaktionsprodukt wurde wie vorher mit H_2SO_3 behandelt und hierauf aus wässerigem Aceton umkrystallisiert. Eine qualitative Prüfung der so erhaltenen Säure auf Jod ergab ein negatives Resultat.

Bei der Elementaranalyse und der Säurezahlbestimmung wurden folgende Resultate erhalten:

0.1744 gr Substanz gaben 0.4790 gr CO_2 und 0.2010 gr H_2O

Gefunden:	74.91 % C	12.81 % H
Berechnet für: $C_{17}H_{31}O_2$	75.56 » »	12.59 » »

0.2863 gr Substanz brauchten 9.25 cm^3 n/10 KOH (1.1441)

Gefunden:	207.08
Berechnet:	207.5

Von den erhaltenen Werten stimmt die Neutralisationszahl mit der für Margarinsäure berechneten überein, aber die Prozentzahl des Kohlenstoffs zeigt, dass die Reduktion der Oxysäure auch in diesem Fall keine ganz vollständige war und das vorliegende Produkt noch immer etwas Oxysäure enthielt. Wegen Mangel an Material konnten die

Untersuchungen in dieser Richtung vorläufig nicht weiter verfolgt werden und ich ging daher zunächst zur Aufarbeitung der II. Fraktion über.

Untersuchung der II. Fraktion.

Diese Fraktion umfasst, wie oben (vergl. S. 13) mitgeteilt wurde, die Krystallisationen mit den Schmelzpunkten 49 – 51°. Um festzustellen, ob darin eine einheitliche Säure oder ein Gemisch vorlag, versuchte ich die Fraktion aus verschiedenen Lösungsmitteln umzukrystallisieren Sie erwies sich als sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Aceton, dagegen schwerer in wässerigem Aceton und wässerigem Alkohol. Nach verschieden Versuchen konnte ich feststellen, dass Aceton zum Umkrystallisieren am geeignetsten ist.

Die Krystallisation ergab, dass ein Gemisch vorliegt. Das erste Krystallisat schmolz nämlich bei 54°, aus der Mutterlauge schied sich dagegen eine Säure ab, welche nur 43° als Schmelzpunkt aufwies.

Die erste Ausscheidung wurde dann weiter umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt allmählich auf 61°, 71°, 74—75° und 76 – 77.5° stieg. Aus den Mutterlaugen wurden in jedem einzelnen Fall durch Verdünnen mit Wasser zwischen 44—50° schmelzende Körper gewonnen.

Die Säure, welche den Schmelzpunkt 76—77.5° zeigte, war ein weisser, mikrokrystallinischer, pulverförmiger Körper, welcher aus anderen Lösungsmitteln, z. B. Petroläther oder wässerigem Alkohol umkrystallisiert, seinen Schmelzpunkt nicht änderte. Er ist in Äther, Benzol, warmem Alkohol, Aceton, Essigester und Methylalkohol leicht löslich, dagegen schwer in kaltem Alkohol, Essigester, Petroläther und Aceton.

Die gut getrocknete Substanz (ungefähr 0.85 gr) wurde dann zu folgenden Bestimmungen benützt:

Säurezahlbestimmung:

1. 0.2307 gr Säure brauchten 3.9 cm³ n/10 KOH (1.1441)
2. 0.1750 » » » 2.7 » » » »
3. 0.0965 » » » 1.55 » » » »

Gefunden: 1. 108.3
2. 98.8
3. 102.8

Berechnet für:

Cerotinsäure $C_{26}H_{52}O_2$ 141.41
Melissinsäure $C_{31}H_{62}O_2$ 120.5

Elementaranalyse:

0.1627 gr Substanz gaben 0.4730 gr CO_2 und 0.1873 gr H_2O

Gefunden: 79 28 % C 12.72 % H

Berechnet für:

$C_{26}H_{52}O_2$ 78.78 12.87
$C_{31}H_{62}O_2$ 79.83 13.30

Diese Zahlen erbrachten den Beweis, dass hier kein einheitlicher Körper, sondern bloss ein Gemisch vorliegen kann. Ich setzte daher die Versuche, durch fraktionierte Krystallisation zu einheitlichen Substanzen zu gelangen, fort Nach vielen Misserfolgen hatte ich einen teilweisen Erfolg mit Essigester. Nach zweimaligem Umkrystallisieren der Substanz aus diesem Mittel erhielt ich einen bei 85° schmelzenden Körper. Eine weitere Reinigung konnte ich aber wegen Mangel an Material nicht durchführen.

Da Melissinsäure in Äther nicht ganz unlöslich ist und bei der Zersetzung der Seifen ein ziemlich grosser Ätherüberschuss angewandt wurde, nehme ich an, dass etwas von dieser Säure in Lösung ging und so in das Extraktionsgut und von da in die einzelnen Fraktionen der II. Hauptfraktion gelangte.

Diese Beimengung von Melissinsäure ist es sehr wahrscheinlich, welche den Schmelzpunkt der bei 44° schmelzenden Säurefraktion auf 50—51° erhöhte.

Die aus dem Aceton durch Ausfällen mit Wasser gewonnenen, bei 44—50° schmelzenden Säureanteile, habe ich mit der III. Hauptfraktion vereinigt und gemeinsam verarbeitet.

Da durch die bisherigen Arbeiten mein ganzes Material aufgebraucht worden war, musste ich zur Herstellung neuer Mengen schreiten

Ich verseifte wieder 150 gr Wachs unter denselben Bedingungen wie das erste Mal, beseitigte die Alkohole mittelst Petroläther und nahm die Säuren behufs Abscheidung der Melissinsäure mit Äther auf. Die nach Abdampfen des Äthers zurückgebliebene Säuremasse wurde durch Wasserdampfdestillation von den flüchtigen Bestandteilen befreit. In dem Destillat wurde Ameisen- und Buttersäure nochmals wie früher qualitativ nachgewiesen; infolge der minimalen Mengen, in denen diese Säuren vorkommen, war eine nähere Identifizierung auch diesmal unmöglich.

Die nichtflüchtigen Säuren (ungefähr 45 gr) wurden, um die etwa durch Äther mitgelöste Melissinsäure zu beseitigen und so die Trennung der Säuren durch fraktionierte Extraktion zu erleichtern, in Aceton aufgelöst. Aus der Acetonlösung fiel nach längerem Stehen eine unbedeutende Menge eines gelblichen krystallinischen Niederschlages aus, welcher nach Abfiltrieren und Auswaschen mit Aceton den Schmelzpunkt von 80° zeigte. Derselbe stieg dann beim Digerieren der Substanz mit Äther und Umkrystallisieren aus Essigester bis auf 88—89°. Auf Grund dieses Schmelzpunktes und der früheren Erfahrungen kann angenommen werden, dass die minimale Ausscheidung von Melissinsäure herrührt.

Die in Aceton aufgelösten Säuren wurden mit viel Wasser ausgefällt, abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet (Schm.P. 53°) und in geschmolzenem Zustand mit Sand gemischt. Das so vorbereitete Material wurde dann der fraktionierten Extraktion unterworfen. Gestützt auf die Erfahrungen, dass der Hauptsache nach nur zwei Gruppen von Säuren vorkommen, nämlich eine niedrigschmelzende, welche in Petroläther leichter löslich ist und eine höher schmelzende, schwerer lösliche, machte ich aber diesmal nicht so viele Fraktionen wie früher.

Fraktionierte Extraktion.

Fraktion	Dauer der Extrakt.	Schmelzpunkte		
		44°	50—51°	55—56°
1	½ Std.	1b	1a	
2	½ »	2b	2a	
3	1 »			3a
4	1 »			4a
5	10 »			5a
6	bis zur Erschöpfg. 30 Std			6a

a = erste Ausscheidung.
b = zweite »

Die bei 44° schmelzende Säure, welche den grössten Teil der Wachssäuren ausmacht, habe ich aus den Mutterlaugen der ersten und zweiten Fraktion durch vollständiges Verdampfen des Petroläthers gewonnen.

Aus den Fraktionen 1a und 2a konnte ich durch Umkrystallisieren aus Petroläther eine Säure mit dem Schm. P. von 55° und aus der Mutterlauge eine bei 52° schmelzende isolieren Diese letztere war aber in so kleiner Menge vorhanden, dass sich die weitere Umkrystallisation nicht lohnte.

Durch Vereinigung der gleich schmelzenden Fraktionen erhielt ich zwei Hauptfraktionen:

Hauptfraktion I mit dem Schm P. 55—56°
(3a, 4a, 5a, 6a) etwa 13 gr.
Hauptfraktion II mit dem Schm.P. 44°
(1b, 2b), etwa 22 gr.

Die II. Hauptfraktion habe ich mit der bei den früheren Extraktionen gewonnenen III. Hauptfraktion vom Schm.P. 42—44° (vergl S 13) vereinigt und vorläufig bei Seite gestellt.

Untersuchung der I. Fraktion.

Die I Fraktion, die nach den Ergebnissen im ersten Teil meiner Arbeit hauptsächlich aus Oxymargarinsäure bestand, wurde dazu verwendet, die Darstelluug der redu-

zierten Säure zu wiederholen, welche früher wegen Mangel an Material nicht vollständig gelungen war.

Nach öfterem Umkrystallisieren aus leicht flüchtigem Petroläther konnte ich ein reines Produkt erhalten, das eine äusserst lockere, weisse, aus mikroskopischen Nädelchen bestehende Krystallmasse war und den scharfen, konstanten Schm.P. von 56.3° zeigte.

Um diesmal auch die jodierte Säure rein zu erhalten und zu identifizieren, hielt ich bei der Jodierung die Temperatur möglichst niedrig.

a) Darstellung der jodierten Säure.

1 5 gr Oxysäure wurden mit 20 gr konzentrierter Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr 3 Stunden lang auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Das wachsartige Reaktionsprodukt wurde von beigemengtem Jod mittelst H_2SO_3 befreit und nach dem Trocknen auf den Schm.P. geprüft. Gefunden: 34—35°.

Das Reinigen der jodierten Säure durch Umkrystallisieren bietet grosse Schwierigkeiten, weil dieselbe in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte sehr leicht löslich ist. Aus wässerigem Aceton fällt sie schon bei sehr minimalem Überschuss von Wasser als Öl aus. Wenn aber die Konzentration des Acetons so eingestellt ist, dass die Säure in der Wärme eben noch aufgelöst bleibt, scheidet sich bei mehrtägigem Stehen über dem am Boden befindlichen Öl ein weisser krystallinischer Körper aus, welcher nach dem Abfiltrieren und Trocknen den Schmelzpunkt von 41.5° zeigt.

Es ist wahrscheinlich, dass bei der Jodierung einerseits eine geringe Menge von unangegriffener Oxysäure zurückblieb und anderseits auch schon etwas reduzierte Säure gebildet wurde, und dass dann weiter diese Verunreinigungen bei längerem Stehen aus Aceton auskrystallisieren. Diese Annahme wird durch die Resultate bestätigt, welche bei der Jodbestimmung

1. des rohen Jodproduktes und
2. der mit Aceton behandelten Substanz erhalten wurden:

1. 0.2855 gr Substanz gaben 0.1500 gr AgJ
2. 0.2398 » » » 0.1306 » »

Gefunden: 1. 28.6 % J
2. 29.71 » »
Berechnet für $C_{17}H_{33}O_2J$ 32.0 » »

Eine weitere Reinigung scheiterte an der oben erwähnten Schwierigkeit, die Säure umzukrystallisieren.

b) Reduktion der jodierten Säure.

Die Reduktion wurde in diesem Fall mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure im Bombenrohr durchgeführt. 1.7 gr der jodierten Säure wurden mit 20 gr konzentrierter HJ drei Stunden lang bis 200° erhitzt und das mit H_2SO_3 behandelte Reaktionsprodukt qualitativ auf Jod geprüft, um zu ermitteln, ob die Reduktion eine vollständige war. Da noch ein geringer AgJ Niederschlag entstand, wurde die Reduktion mit einem grossen Überschuss von HJ (30 gr) wiederholt und diesmal 6 Stunden hindurch auf 220° erhitzt So gelang es endlich, ein Produkt zu bekommen, welches keine Jodreaktion mehr zeigte. Die früher immer wachsartig ausfallende reduzierte Säure war jetzt krystallinisch und ziemlich hart. In Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform löste sie sich leicht, in Petroläther etwas schwerer.

Da sie aus wässerigem Aceton auffallenderweise klebrig-backend auskrystallisierte (Schm. P. 50.5°) habe ich zur weiteren Reinigung verschiedene andere Lösungsmittel anzuwenden versucht und endlich Methylalkohol als geeignet gefunden. Aus diesem krystallisiert die Säure in weissen Nädelchen, welche nach wiederholtem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt von 52—53° und endlich von 53.5° zeigten.

Dieses schöne Produkt wurde dann zu folgenden Bestimmungen benützt:

a) Ermittelung der Säurezahl:

1. 0.4134 gr Substanz verbrauchten 13.1 cm^3 n/10 KOH (1.173)
2. 0.3786 » » » 14.108 » » » (1)

Gefunden: 1. 208.2
2. 208.68
Berechnet für: $C_{17}H_{34}O_2$ 207.5

b) Analysen:

1. 0.1342 gr Substanz gaben 0.3710 gr CO_2 und 0.1522 gr H_2O
2. 0.1336 » » » 0.3686 » » » 0.1495 » »

Gefunden:	1.	75.39 % C	12.60 % H
	2.	75.25 » »	12 44 » »
Berechnet für: $C_{17}H_{34}O_2$		75.56 » »	12 59 » »

Diese Zahlen stimmen sehr gut mit den berechneten überein, nur der Schmelzpunkt der Säure (53.5°) ist niedriger als der von Le Sueur[1]) angegebene.

Die Tatsache, dass aus der Oxysäure die jodierte Säure und aus dieser die Margarinsäure erhalten wurde, bestätigt die im ersten Teile der Arbeit gemachte Annahme einer Oxymargarinsäure. Wie ich schon erwähnt habe, ist dieselbe aber mit der von Ebert beschriebenen nicht identisch.

Von den Derivaten der Margarinsäure wurde der Methylester dargestellt.

Methylester der Margarinsäure.

Im Gegensatz zu Le Sueur, der den Methylester aus margarinsaurem Silber und Jodmethyl erhielt, stellte ich denselben nach der von mir bei der Melissinsäure benützten Methode dar. Es wurden 0.4 gr Säure und 15 gr absoluter Methylalkohol verwendet.

Durch Eingiessen in kaltes Wasser erhielt ich den im überschüssigen Methylalkohol gelöst gewesenen Ester als weissen, flockigen Körper, der schon bei geringer Erhöhung der Temperatur zu einem Öle schmolz. Dieses Öl wurde mit Äther aufgenommen, zur Entfernung von HCl mit Wasser gewaschen und die ätherische Lösung getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers blieb der Ester als ein bei 20—21° schmelzender Körper zurück. Er ist in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und krystallisiert unterhalb 20° in strahlig verwachsenen Nädelchen.

Die Elementaranalysen lieferten folgende Werte:

1. 0.1764 gr Substanz gaben 0.4900 gr CO_2 und 0.2002 gr H_2O
2. 0 2526 » » » 0.7001 » » » 0.2880 » »

[1]) Journ. of the Chem. Soc. 1904. V. 85, 836.

Gefunden:	1.	75.75 % C	12.61 % H
	2.	75.64 » »	12.67 » »
Berechnet für: $C_{17}H_{33}O_2 \cdot CH_3$		76.06 » »	12.68 » »

Die Werte stimmen also gut auf Margarinsäure-Methylester.

Das Amid der Säure konnte ich wegen Mangels an Substanz nicht darstellen, aber schon die übrigen Untersuchungen haben mit genügender Sicherheit gezeigt, dass die I. Fraktion nur aus einer Säure und zwar aus der Oxymargarinsäure besteht, welche ungefähr 30% der gesamten Wachssäuren ausmacht.

Untersuchung der III. Fraktion.

In dieser Fraktion wurden alle Säureanteile vereinigt, welche den gleichen mittleren Schmelzpunkt von 42—44° besassen.

Da der Gedanke nahe lag, dass der niedrige Schmelzpunkt von dem Vorkommen ungesättigter Säuren herrühre, wurde an einer Probe geprüft, ob Absorption von Brom stattfindet.

1.65 gr reines Brom wurden in 30 cm^3 Chloroform aufgelöst, sodass also 1 cm^3 Lösung 0.055 gr Brom enthielt.

Für 1 gr Säure waren zur bleibenden Braunfärbung 0 8 $cm^3 = 0.044$ gr Br. nötig, also äusserst wenig. Daraus geht hervor, dass ungesättigte Säuren nur in Spuren vorhanden sein können.

Da die III. Fraktion in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist und aus diesem Grunde der Versuch einer Reinigung durch Umkrystallisieren misslang, führte ich die ganze Säuremasse in Methylester über und fraktionierte denselben im Vakuum.

Veresterung der III. Fraktion.

15 5 gr Säure wurden in 75 gr absolutem Methylalkohol gelöst und bei Siedehitze mit Salzsäuregas verestert. Der Methylalkohol samt dem darin unlöslichen, öligen Reaktionsprodukt wurde dann in Wasser gegossen, worin das Produkt zu einer tiefbraun gefärbten Masse erstarrte. Diese wurde

mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser durchgewaschen und nach Abdampfen des Äthers das zurückbleibende, wachsartig erstarrende Estergemisch im Vakuum destilliert.

Destillation im Vakuum.

Druck: 9 mm.

Fraktion	S. P.	Bemerkungen
1	bis 180°	Vorlauf (nur geringe Menge)
2	180—190°	Hauptfraktion
3	190—200°	Hauptfraktion
4	200—220°	(unbedeutend) Hauptfraktion
5	220 – 300°	Nachlauf (Schm. P. 37°)

Als Rückstand blieb eine tiefbraun gefärbte feste Masse, welche mit Äther aufgenommen, getrocknet und nach Abdampfen des Äthers destilliert wurde. Zwischen 240—300° ging eine schwach grüne, im Kühlrohr erstarrende Substanz über, welche den Schm P. von 42° besass. Die Menge war aber so unbedeutend, dass sie zu näheren Untersuchungen nicht genügte. Im Kolben blieb eine dunkelbraune feste Masse zurück, welche wahrscheinlich viel Zersetzungsprodukte enthielt.

Die Fraktionen 2, 3 und 4 wurden vereinigt und gemeinsam einer neuen, genauer ausgeführten Destillation bei 9 mm Druck unterworfen.

Es ging bis 184° ein unbedeutender Vorlauf über, dann folgte von 184—187° die Hauptfraktion (ungefähr 5 gr) und bis 200° eine geringe Menge Nachlauf. Im Kolben hinterblieb ganz wenig Rückstand.

Untersuchung der Hauptfraktion des Esters.

Der bei 9 mm Druck zwischen 184—187° übergehende Ester ist ein in langen flachen Nadeln erstarrendes, schwach grünlich gefärbtes Produkt, welches den scharfen Schm.P. von 25.5—26° zeigte.

Es ist in Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform,

Aceton, leicht löslich und wird durch konzentrierte Alkalien beim Erwärmen leicht wieder verseift.

Bestimmung der Verseifungszahl:

1. 0.5053 gr Substanz brauchten 18.19 cm^3 n/10 KOH (1)
2. 0.6646 » » » 23.62 » » » »

Gefunden: 1. 201 5
2. 199.06

Berechnet für: $C_{17}H_{33}O_2 \cdot CH_3$ 197.3

Analysen:

1. 0.1489 gr Substanz gaben 0.4125 gr CO_2 und 0.1735 gr H_2O
2. 0.1928 » » » 0.5352 » » » 0.2235 » »
3. 0.1634 » » » 0 4544 » » » 0.1890 » »

Gefunden: 1. 75.44 % C 12.94 % H
2. 75.69 » » 12.88 » »
3. 75.84 » » 12.85 » »

Berechnet für: $C_{17}H_{33}O_2$ CH_3 76 05 » » 12.67 » »

Die bei der Bestimmung der Verseifungszahl gewonnene alkoholische Kalisalzlösung wurde, um die Säure frei zu machen, vom Alkohol durch Abdampfen vollständig befreit, der Rückstand mit warmem Wasser aufgenommen und in viel verdünnte Salzsäure gegossen. Die sich flockig ausscheidende Säure wurde filtriert, ausgewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 getrocknet. Schmelzpunkt: 57.5°.

1. 0.6125 gr Substanz brauchten 23.04 cm^3 n/10 KOH (1)
2. 0.4030 » » » 15.35 » » » »

Gefunden, Säurezahl:

1. 210.6
2. 213.3

Berechnet für: $C_{17}H_{34}O_2$ 207.5

1. 0.1582 gr Substanz gaben 0.4381 gr CO_2 und 0.1793 gr H_2O
2. 0 1822 » » » 0.5035 » » » 0.2054 » »

Gefunden: 1. 75.52 % C 12.59 % H
2. 75 31 » » 12.52 » »

Berechnet für: $C_{17}H_{34}O_2$ 75.56 » » 12.59 » »

Hiernach und unter Berücksichtigung der Werte, welche die Untersuchungen des Esters gegeben haben, kann kein Zweifel bestehen, dass die Säure eine Heptadecylsäure sein

muss und zwar höchstwahrscheinlich Margarinsäure. Da jedoch der von mir gefundene Schmelzpunkt etwas tiefer lag, als der von Le Sueur angegebene, stellte ich, um eine genauere Identifizierung zu ermöglichen, auch das Amid der Säure dar.

Amid der Margarinsäure.

Nach den Angaben von Le Sueur kann man das Amid der Margarinsäure aus dem Methylester erhalten, indem man denselben im Bombenrohr mit alkoholischem Ammoniak bis 170° längere Zeit erhitzt Nach dieser Methode habe ich 2 gr Ester mit 20 gr kalt gesättigtem alkoholischem Ammoniak 2 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr bis 170° erhitzt. Nach Öffnen des Rohres goss ich die homogene, klare Flüssigkeit in eine Glasschale und dampfte den Alkohol zum Teil ab. Nach längerem Stehen schied sich eine reichliche Menge weisser Krystalle aus, welche abfiltriert, mit etwas Alkohol ausgewaschen und getrocknet wurden.

Um festzustellen, wie viel unveränderten Ester dieser Körper enthält, benutzte ich die von Le Sueur angegebene Unlöslichkeit des Amides in Äther. Ich behandelte die Masse mit Äther, wobei fast alles in Lösung ging, nur eine ganz geringe Menge pulverförmiger Substanz blieb ungelöst am Boden zurück. Diese entwickelte beim Erhitzen mit Natronlauge NH_3, besass aber einen Schm.P. von nur 82°. Es waren also in diesem Fall nur Spuren von Amid erhalten worden und noch in unreiner Form.

Bei einem zweiten Versuch setzte ich dem Rohrinhalt ungefähr $^1/_2$ cm^3 Wasser zu und erhitzte vier Stunden hindurch bis auf 180°. Auch diesmal wurde das Amid nur in Spuren erhalten (Schm P. 91°).

Diese Misserfolge veranlassten mich, die Herstellung des Amides auf dem Wege über das Chlorid der Säure nach den Angaben von Marie[1]) und Krafft[2]) zu versuchen.

Ich verseifte die ganze zur Verfügung stehende Estermenge (2 gr) mittelst überschüssigem alkoholischem Kali auf dem Wasserbade und nahm die nach Abdampfen des

[1]) A. de ch. et de phys. VII. 7. 206.
[2]) B. 15. 1728.

Alkohols zurückbleibende Seife mit warmem Wasser auf. Die Lösung wurde dann in viel verdünnte Salzsäure gegossen und die sich in weissen Flocken ausscheidende Säure abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. (Schm P. 57.6°)

Die feingepulverte Säure (1 8 gr) wurde dann in einem kleinen Erlenmeyer-Kölbchen allmählich mit PCl_5 (4 gr) versetzt. Die Reaktion trat schon bei gewöhnlicher Temperatur mit solcher Heftigkeit ein, dass das Kölbchen gekühlt werden musste. Dabei wurde die ganze Masse flüssig.

Nach dem Aufhören der starken Salzsäureentwicklung wurde zur Vervollständigung der Reaktion noch 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die tiefbraun gefärbte Flüssigkeit, welche das Chlorid der Säure enthält, wurde dann abgekühlt und unter fortwährendem Umrühren in viel, mit Eis abgekühltes konzentriertes Ammoniak gegossen, wobei sich ein gelblicher krystallinischer Körper ausschied. Dieser wurde abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und aus wässerigem Alkohol umkrystallisiert.

Schon bei der ersten Krystallisation wurde ein Körper erhalten, welcher bei 97° schmolz. Nach Wiederholung dieser Operation stieg der Schmelzpunkt auf 103°, wo er konstant blieb. Das Amid der Margarinsäure soll nach Le Sueur den Schmelzpunkt von 106° haben.

Das Produkt, welches in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol leicht, in wässerigem Alkohol nur schwer, in Äther und Petroläther fast unlöslich ist, krystallisiert aus wässerigem Alkohol in kleinen, sternförmig verwachsenen Nadeln, welche unter dem Mikroskop betrachtet ganz einheitlichen Charakter zeigen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab in

0.1472 gr Substanz 7.5 cm^3 N, T = 21°, b = 711 mm
Gefunden: 5.41 % N
Berechnet für: $C_{17}H_{33}O{\cdot}NH_2$ 5.24 » »

Eine Verbrennung gab bei Anwendung von

0.1326 gr Substanz 0.3675 gr CO_2 und 0.1572 gr H_2O
Gefunden: 75.53 % C 13.17 % H
Berechnet für
Margarinsäureamid: 75.83 » » 13.01 » »

Verseifung des Amids.

Um endlich den Schmelzpunkt der Margarinsäure selbst sicher feststellen zu können, versuchte ich das in vollständig reinem Zustande vorliegende Amid zu verseifen.

Ich erhitzte eine kleine Menge des Amids zwei Stunden lang mit überschüssigem alk. KOH auf dem Wasserbade und goss das Reaktionsprodukt in viel Salzsäure. Der in weissen Krystallen ausfallende Körper wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Er schmolz so bei 98°. Es hatte also die Verseifung nur in ganz geringem Masse stattgefunden.

Bei einem zweiten Versuch erhitzte ich das unverändert gebliebene Amid mit überschüssiger verdünnter Salzsäure im Bombenrohr 4 Stunden lang auf 200° und kochte das gebildete feste Reaktionsprodukt mit konzentrierter Na_2CO_3 Lösung, um die freie Säure von dem Amid mittelst des Na-Salzes zu trennen. Die Seifenlösung wurde dann warm abfiltriert und die Säure mit HCl freigemacht. Es fiel eine unbeträchtliche Menge feste Substanz aus, welche dann filtriert und getrocknet wurde. Diese rohe Säure schmolz bei 57°.

Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther besass sie den Schmelzpunkt 59.5 – 60°, der auch weiterhin konstant blieb. Dieser Schmelzpunkt stimmt aufs beste mit dem in der Literatur angegebenen überein. Heintz gibt 59.9°, Le Sueur 60—61° an.

Daraus geht hervor, dass die niedrig schmelzenden Säureanteile des Gheddawachses grösstenteils aus Margarinsäure bestehen, denen nur kleine Mengen tiefer schmelzender Säureanteile beigemengt sind.

Zusammenfassung.

Als Säuren des Gheddawachses wurden nachgewiesen:

1. Oxymargarinsäure $C_{17}H_{33}O_2OH$
   mit dem Schmelzpunkt 57.5°
2. Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$
   mit dem Schmelzpunkt 59.5—60°
3. Melissinsäure $C_{31}H_{62}O_2$
   mit dem Schmelzpunkt 90—91°.

Daneben wurden in Spuren Buttersäure und Ameisensäure gefunden.

Da Herr Kuhn gezeigt hat, dass als einziger Alkohol des Gheddawachses Cerylalkohol vorkommt und nur ein kleiner Teil der Säuren im freien Zustande darin enthalten ist, so sind die Säuren der Hauptsache nach als Cerylester vorhanden. Neben denselben kommen, wie ebenfalls Kuhn gefunden hat, noch geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen vor.

Nach diesen Resultaten unterscheidet sich das Gheddawachs von dem Wachs der Honigbiene wesentlich in seiner Zusammensetzung.